

メトキシニトロフェナジン類の合成と光電導性¹⁾²⁾

(1973 年 12 月 3 日 受理)

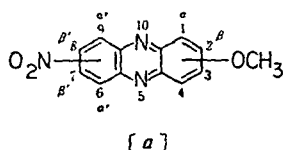
杉本 晃・井上健次・井上博夫・井本英二

FILE COPY

フェナジン環の 1-位または 2-位にメトキシ基, 6-, 7-, 8- または 9-位にニトロ基をそれぞれ一つずつもつ 8 種のメトキシニトロフェナジン (以下 [1.6], [1.7], [1.8], [1.9], [2.6], [2.7], [2.8], [2.9] と略記する) を合成し, 1- または 2-ニトロフェナジン (それぞれ [6], [7] と略記する) とともに可視光照射下の光電導性を検討した。光電流 i_p と光強度 I との間には $\log i_p \propto n \log I$ の関係が成立し, n の値は 0.5 と 1.0 との間にある。光電流の大きさは [7] > [1.7] ≈ [2.8] > [1.8] ≈ [2.7] > [1.6] > [6] > [1.9], [2.6], [2.9] の順に小さくなり, [1.9], [2.6] および [2.9] には光電流は見られない。ニトロ基がフェナジン環の β -位につくと光電流は大きく, α -位につくと低下する。メトキシ基は光電流を小さくする効果を示す。 α -ニトロ置換体のうち, 1,6-二置換体では光電流が認められる。すべての試料の光電導性は雰囲気を変えて窒素から空気に変えると低下する。以上の事実を見いだした。

1 緒 言

著者らは, さきに一置換フェナジン類や同種の置換基をもつ二置換フェナジン類の光電導性を調べ, 置換基の種類や位置によって光電導性がいかに変わることを認めた³⁾。とくに, 1,6-二置換体は良好な光電導性を示し, その原因として著者らは, 置換基と窒素原子の孤立電子対との間の相互作用を考えた。光電導性に与える因子としてはそのほかに置換基とフェナジン環, あるいは置換基同志の分子内電荷移動もまた重要であろう。そこで, 本報では, 一方のベンゼン環に電子供与性のメトキシ基を, 他方のベンゼン環に電子受容性のニトロ基をもつフェナジン類を合成し, その光電導性を比較検討する。なお, 本報では 8 種のメトキシニトロフェナジン類を取り扱うが, そのうち既知のものは 2-メトキシ-6-ニトロフェナジン⁴⁾のみであって, その他は未知化合物である。

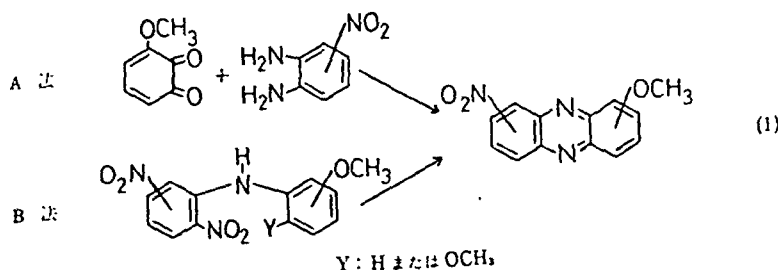


物である。本報ではメトキシニトロフェナジンを [m.n] のように表わすことにする。ただし, m はメトキシ基のつく炭素番号を, n はニトロ基のつく炭素番号 ([a] 参照) を表わす。また, 1-メトキシフェナジン, 2-メトキシフェナジン, 1-ニトロフェナジンおよび 2-ニトロフェナジンをそれぞれ [1], [2], [6] および [7] で表わし, 置換基の位置は [a] に示す番号, または記号で表わす。

2 実 験

2.1 試料の合成

8 種のメトキシニトロフェナジンのうち 1-メトキシ置換体は式(1)の A 法⁴⁾, 2-メトキシ置換体は B 法³⁾ により合成した。ただし, [1.7] および [1.9] は構造を確認するために B 法によっても合成した。表 1 に各試料の融点, 収率, 再結晶溶媒および元素分析値を示す。合成原料の置換ジフェニルアミン類は, クロロニトロベンゼンと置換アニリン類との反応または文献記載の方法によって合成した。以下に置換ジフェニルアミン (以下ジフェニルアミンを PhH と略記する) の融点 (°C) (文献値) および元素分析値 (%) を示す。



1) この報文を“有機半導体に関する研究(第 14 報)”とする。
2) 前報(第 13 報), 杉本 晃, 古山静夫, 井上博夫, 井本英二, 日化, 1974, 1289.
* 大阪府立大学工学部応用化学教室, 591 堺市百舌鳥梅町

3) D. L. Vivian, *J. Org. Chem.*, 21, 824(1956).

4) J. W. Williams, “Organic Syntheses”, Coll. Vol. III, p. 753(1955).

Table 1 Melting points, yields and elemental analyses of the substituted phenazines

Compound	Position of substituent		mp (°C)	Yield (%)	Solvent ^{a)}	Elemental analyses ^{b)} (%)		
	OCH ₃	NO ₂				C	H	N
[1.6]	1	6	204~205	18	E	61.10	3.41	16.49
[1.7]	1	7	254~255	6	E	61.08	3.44	16.45
[1.8]	1	8	191~192	6	E	60.96	3.46	16.77
[1.9]	1	9	198~199	2	E	61.13	3.83	16.33
[2.6]	2	6	229~230 ^{c)}	9	B	60.95	3.29	16.42
[2.7]	2	7	223.5~224	2	B	61.12	3.40	16.45
[2.8]	2	8	224~225	2	E	61.26	3.48	16.58
[2.9]	2	9	202~203	3	B	61.17	3.44	16.34
[6]		1	195.5~196.5 ^{c)}					
[7]		2	225.5~226 ^{c)}					

a) Recrystallization solvent: E=ethanol and B=benzene.

b) Calcd for C₁₃H₉N₃O₃: C 61.17%, H 3.55%, N 16.47%.c) Melting point in the literature: [2.6], 235~236°C (D. L. Vivian, *J. Org. Chem.*, 21, 824 (1956)). [6]; 195°C and [7]; 226°C (S. Maffei, M. Aymon, *Gazz. Chim. Ital.*, 84, 667 (1954)).

2,6-ジメトキシ-2',4'-ジニトロ PhH: 227~228, C 52.38, H 1.05, N 13.06. 2,6-ジメトキシ-2',6'-ジニトロ PhH: 189~190, C 52.47, H 1.05, N 13.13. 2,5-ジメトキシ-2',6'-ジニトロ PhH: 133~133.5, C 52.41, H 1.05, N 13.19. 以上すべて C₁₄H₉N₃O₆ であり, この分子式としての計算値 C 52.66, H 1.10, N 13.16. 2,5-ジメトキシ-2',4'-ジニトロ PhH: 130~190 (188⁵⁾), 4-メトキシ-2',4'-ジニトロ PhH: 139~140 (141⁶⁾), 4-メトキシ-2',6'-ジニトロ PhH: 169~170 (171~173⁵⁾).

光電導性の測定に用いた 8 種のメトキシニトロフェナジンと 2 (4) のニトロフェナジンはそれぞれカラムクロマトグラフィー, 薄層クロマトグラフィー, 再結晶および減圧昇華をくり返し, 薄層クロマトグラムが単一スポットを示すまで精製した。つぎに一例として [1.7] および [2.9] の合成法と精製法を記す。

1-メトキシ-7-ニトロフェナジン [1.7]⁴⁾: 1-メトキシ-2,3-ジヒドロキシベンゼン 1.5 g を無水ベンゼン 600 ml に溶かし, 粉末 PbO₂ 30 g を加えて 30 分間かきまぜた。反応系から不溶部分を濾別し, 少量のベンゼンで洗ったのち, その洗液を濾液と合わせた。別に, 2,3-ジアミノニトロベンゼン 1.5 g を酢酸 40 ml に溶かし, さらにベンゼン 80 ml を加えて溶液をつくり, この溶液をさきの濾液にかきまぜながら加え, 60°C で 2 時間かきまぜたのち放冷した。反応液を水で 2 回, 5% 水酸化ナトリウム水溶液で 2 回, ついで中性になるまで水洗したのち, 炭酸ナトリウム 5 g と少量の活性炭を加えてふりまぜた。さらに, 中性アルミナ 5 g を加えてふりまぜたのち, 濾別し, 得られたベンゼン溶液をアルミナカラムに流し, 最初に流出する黄色液を集めベンゼンを減圧下で留去した。得られた残留物を薄層クロマトグラフィー (展開にはベンゼンを用いた) によって処理し, 上部の黄色帯から黄褐色針状結晶の [1.7] を 150 mg (mp 254~255°C), 下部の黄色帯から黄褐色針状結晶の [1.8] (mp 191~192°C) を 150 mg 得た。

2-メトキシ-9-ニトロフェナジン [2.9]⁵⁾: 2,5-ジメトキシ-2',

6'-ジニトロジフェニルアミン 2 g, シュウ酸鉄(II)二水和物 2.2 g および金属鉛 20 g の混合物を 250°C で 20 分間加熱したのち, 0.2 mmHg の減圧下で昇華した。得られた黄色固体を薄層クロマトグラフィーにより精製した。さらにベンゼンから再結晶して mp 202~203°C の黄色針状結晶の [2.9] を 50 mg 得た。

[1.7] から 1,7-ジメトキシフェナジンの合成⁷⁾: [1.7] の 300 mg に 7.5 ml の酢酸と 2 ml の H₂O₂ (30%) を加え, 50°C で 30 時間放置した。反応後, 水 25 ml 中に注ぎ, 析出した沈殿を濾取した。濾液をベンゼンで抽出し, その抽出液にさきの沈殿を溶かし, アルミナカラムに通した。ケイ光を発する黄色流出液から mp 229~230°C (分解) の粉末を得た。この粉末を, KOH 0.15 g をメタノール 20 ml と水 2.5 ml の混合液に溶かした液に溶かし, 16 時間加熱した。冷却後, 加熱中に生じた沈殿を濾別し, 溶媒を留去し, 得られた残留物を水洗, 乾燥後, クロマトグラフィーによって成分の分離を行なった。ベンゼンで展開し, 最初に流出するケイ光性の黄色液から溶媒を留去して黄色粉末約 10 mg を得た。この粉末の融点 (173°C) および IR スペクトル (KBr 法) は 1,7-ジメトキシフェナジンの融点 (文献値 174°C⁸⁾) および IR スペクトル⁹⁾ に一致した。

2.2 測定

電導性の測定は既報¹⁰⁾に記載した装置を用い, 同じ方法によって行なった。すなわち, 透明石英板上に蒸着したアルミニウムを電極とし, さらにその上に試料を真空蒸着し, “表面型”セルを作成した。なお, 電導性の測定はセルを減圧下で 10 時間以上たもったのち, 常圧窒素中で行なった。

3 結果および考察

3.1 置換フェナジン類の構造決定

つぎの事実をもとにして, 8 種のメトキシニトロフェナジン類

7) H. Otomasu, *Chem. Pharm. Bull.*, 4, 117 (1956).

8) A. I. Kiprianov, S. B. Serebryanyi, V. P. Chernetskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 69, 651 (1949); *Chem. Abstr.*, 46, 4010 (1952).

9) IRDC カード No 5238, 南江堂.

10) H. Inoue, K. Noda, E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37, 332 (1964).

5) P. M. Nair, R. Srinivasan, K. Venkataraman, *Tetrahedron*, 11, 140 (1960).

6) A. M. Simonov, N. D. Vitkevich, *Zh. Obshch. Khim.*, 29, 2404 (1959); *Chem. Abstr.*, 54, 9896 a (1960).

の構造を決定した。

a) 表1に示すように、元素分析値が $C_{13}H_{10}N_2O_3$ としての計算値に一致する。

b) 質量スペクトルの M^+ イオンのピークは $m/e=255$ ($C_{13}H_{10}N_2O_3$ の分子量は 255)。1-メトキシフェナジン類では $(M-1)^+$ イオンおよび $(M-29)^+$ イオンのピークが現われ、これは [1] の質量スペクトルの特徴¹¹⁾と一致する。また 2-メトキシフェナジン類では $(M-46)^+$ イオンのピークが現われ、これはニトロ基がとれた質量数に一致する。

c) 各試料の IR 吸収スペクトル (KBr 法) にニトロ基の吸収が認められる ($1510\sim1545$ と $1340\sim1380\text{cm}^{-1}$)。

d) NMR スペクトル ($CDCl_3$ 溶液) において各試料とも芳香環プロトンの多重線を δ 値 >7.00 に、メチル基のプロトンの一本線ピークを $4.00\sim4.25$ ppm に示す。これらメチル基プロトンのピークは [1] のそれ (4.19 ppm) または [2] のそれ (4.00 ppm) とほぼ一致し、その積分強度はそれぞれの芳香環プロトンの積分強度の 1/2 である。

e) 図1と図2に示すように、1- または 2-メトキシニトロフェナジン類の可視部の吸収スペクトル (ベンゼン溶液) はそれぞれ [1] または [2] の吸収スペクトルに類似する。

f) ニトロフェナジン類の N -オキンドをメタノール-水酸化カリウムで処理するとニトロ基がメトキシ基に変わる例がある¹²⁾。[1.7] を同様に処理すると 1,7-ジメトキシフェナジンが得られた。

g) B法によるフェナジン環合成反応では Smiles 型の転位反応が起こる例はない¹³⁾。もしこの型の転位が起こっているとすると、すべての場合に起こると考えられ、その場合には [1.7] と予想した試料が [1.8] とういことになり f) に述べた結果と矛盾する。

置換基の位置については、B法で合成した場合には g) により自明である。A法によって合成した 1-メトキシ置換体については、f) と g) に述べたようにして混合物の一方の構造を確認することによって決定できる。以上のようにしてすべてのメトキシ

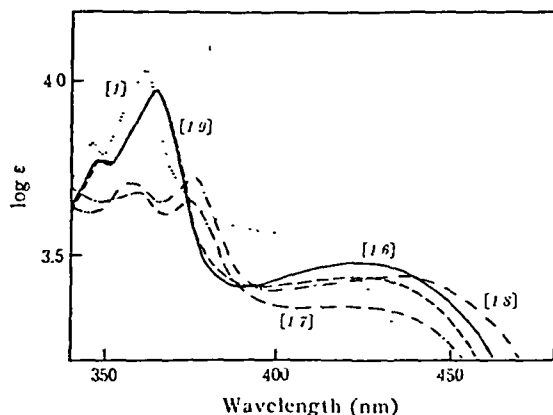


Fig. 1 Absorption spectra of [1], [1.6], [1.7], [1.8] and [1.9] in benzene

- 11) F. G. Holliman, R. A. W. Johnstone, B. J. Millard, *J. Chem. Soc., (C)*, 1967, 2352.
- 12) D. L. Vivian et al., *J. Org. Chem.*, 16, 1(1951): 18, 1065(1953); 20, 797(1955); B. Cross, P. J. Williams, R. E. Woodall, *J. Chem. Soc., (C)*, 1971, 2085.

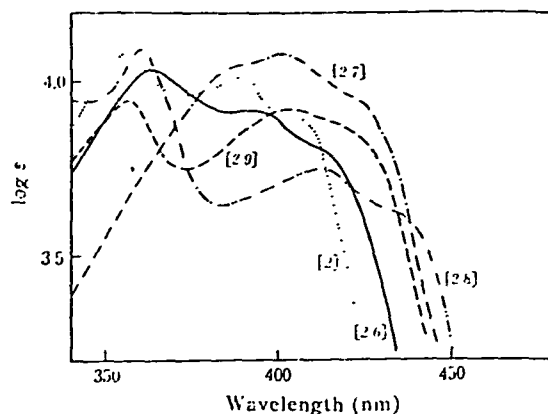


Fig. 2 Absorption spectra of [2], [2.6], [2.7], [2.8] and [2.9] in benzene

ニトロフェナジンの分子構造を決定した。

3.2 ニトロ基の面の回転

中島、渡会ら¹³⁾によると、*o*-アルキルニトロベンゼン類のニトロ基の逆対称伸縮振動 (ν_{as} , 1530cm^{-1} 前後) の吸収は、対称伸縮振動 (ν_s , 1350cm^{-1} 前後) の吸収にくらべてその強度が大きい。逆に *m*- または *p*-アルキルニトロベンゼン類では ν_s の吸収の力が ν_{as} より強い。この事実はニトロ基とアルキル基との立体的相互作用によるものと説明されている。いま、図3と図4に示したメトキシニトロフェナジン類の IR スペクトルを見ると、ニトロ基が α' -位 (6-または 9-位) につくと ν_{as} の吸収が強く、 ν_s の吸収はいちじるしく弱い。逆に、 β' -位 (7-または 8-位) にニトロ基がつくと ν_s の吸収が ν_{as} の吸収より強い。この事実は、フェナジン環の 6-位または 9-位につくニトロ基は環の窒素原子

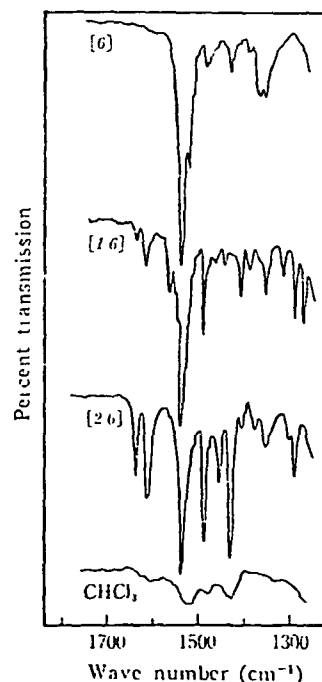


Fig. 3 IR absorption spectra of [6], [1.6] and [2.6] in $CHCl_3$

- 13) 中島路可, “実験化学講座 5 (下)”, 丸善(1966) p. 962 およびその引用文献。

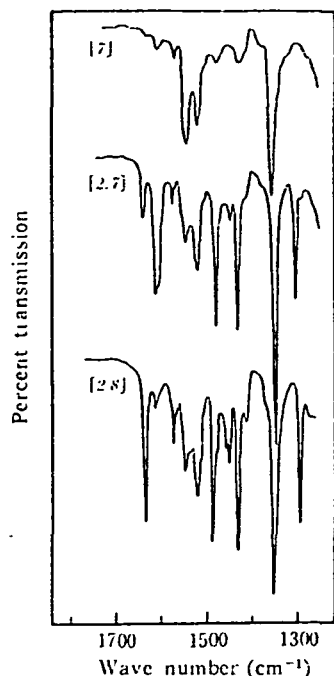


Fig. 4 IR absorption spectra of [7], [2.7] and [2.8] in CHCl_3

と立体化学的な反発をしていることを示唆する。このようにフェナジン環の窒素原子とニトロ基とが反発するとニトロ基の面はフェナジン環の分子面よりずれて、おそらく C-N 結合を軸にして回転するであろう。

また、図1と図2に示すように、[1]または[2]にニトロ基を導入すると可視部の吸収極大波長が長波長側にシフトするが、このシフトの大きさはニトロ基が α' -位につくよりも β' -位につくものの方が大きい。たとえば、ニトロ基とメトキシ基が共鳴しない位置につく [2.6] と [2.8] とのスペクトルを比較すると後者の方が長波長側に吸収をもつことがわかる。このように、吸収極大波長のシフトの大きさにおよぼすニトロ基の効果が小さい事実も α' -位のニトロ基は回転して共鳴禁止状態に近づくことを示唆する。

3.3 光電導性

3.3.1 白色光照射下の光電流：本報では、光を照射したとき流れる電流値 (i) と光を照射しないときに流れる暗電流値 (i_d) との差を光電流値 (i_p) と定めた。いずれの試料も測定セルを2以上作成して光電流を測定し、再現性が良好であることを認めた。窒素雰囲気下、1900ルクスの光照射下での i_p を表2に示す。また、 i_p と光強度 (I :ルクス) との間には $\log i_p \propto n \log I$ の関係が成立し、 n の値は 0.5~1.0 の範囲であり(表2)、この結果は他の置換フェナジン類の結果と一致する²⁾。

表2に示すように、光電流の大きさは [7] > [1.7] ≈ [2.8] > [1.8] ≈ [2.7] > [1.6] > [6] の順に小さくなった。光電流を検知できない試料は [1.9]、[2.6] および [2.9] であり、いずれも α' -位ニトロ置換体(以下 α' -ニトロ体と略記する)であった。上記の光電流の順位からつぎのことがわかる。すなわち、i) β' -位ニトロ置換体(以下 β' -ニトロ体と略記する)の光電流は α' -ニトロ体の光電流にくらべて大きい。ii) メトキシ基を他方の環に導入すると、メトキシ基をもたないものにくらべてその光電流

Table 2 Photocurrents and n values of the substituted phenazines

Compound	Photocurrent ^{a)} (pico A)	n
[1.6]	0.1~0.05	0.8
[1.7]	1~10	1.0
[1.8]	0.1~1	0.8
[1.9]	Nondetectable	—
[2.6]	Nondetectable	—
[2.7]	0.1~1	0.7
[2.8]	1~10	1.0
[2.9]	Nondetectable	—
[6]	0.1~0.05	—
[7]	1000	0.7

a) W-lamp (1900 lux), N_2 atmosphere, at room temperature.

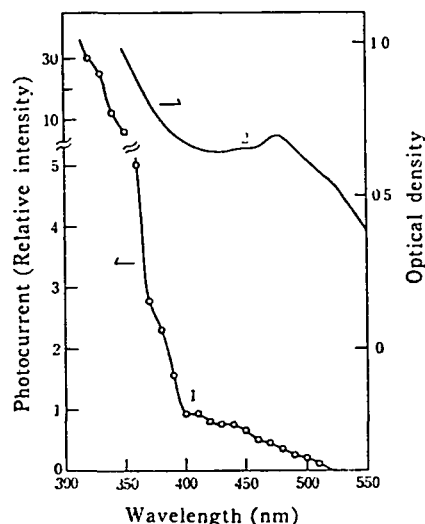


Fig. 5 Photocurrent and absorption spectra of [1.7]
1: Photocurrent (1300 V/cm), 2: Absorption

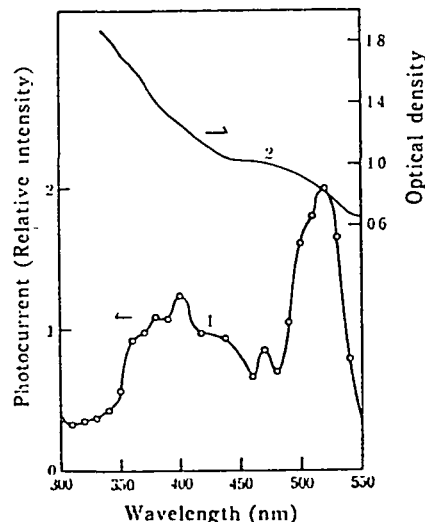


Fig. 6 Photocurrent and absorption spectra of [1.8]
1: Photocurrent (1300 V/cm), 2: Absorption

は低下する。ただし、[1.6]のみは例外である。iii) β' -ニトロ体の場合に、メトキシ基がニトロ基と共鳴できる位置にあると光電流の低下の度合はさらに大きい。以上のように、メトキシ基とニトロ基を用いる分子内電荷移動効果は光電流を低下させる結果になった。むしろ、[7]のように、フェナジン環が正に分極するような化合物の場合に光電流は大きくなった。電導性には固体状態における分子間の電子移動の難易が重要な因子となるので、[7]のような分極構造をとる分子の配列は分子間の電子移動を良好にするように思われる。 α' -ニトロ体の場合には、前に述べたようにニトロ基がフェナジン環と共鳴し難いので[7]のような分極構造をとらない。したがって、光電流は小さくなると考えられる。

3.3.2 光電流の波長依存性：各試料の蒸着膜について、光電流スペクトルとその吸収スペクトルとの関係を調べた。代表例と

して、[1.7]の結果を図5に示す。この図に示した光電流値は、いろいろな単色光照射下に流れる光電流値を各波長について1光量子あたりの値に換算したものである。[1.7]、[2.7]および[2.8]は類似した光電流波長依存性を示したが、[1.8]のみは146(光電流値は図5の場合と同じ)に示すように吸収端付近に大きな光電流極大ピーク(520 nm)が現われ、異常性を示した。この原因については明らかでない。

3.3.3 酸素の影響：すべての試料の場合に、乾燥空気存在下での光電流値は窒素下の光電流値よりも低下した。この性質は前報で述べた置換フェナジン類の性質と同じである。すなわち、置換基の種類や位置に関係なく、キャリアーの種類はMeierら¹⁴⁾の分類にしたがってn型と考えられる。

(1973年10月、第6回構造有機化学討論会(一部)講演)

14) H. Meier, *Z. wiss. Phot.*, 53, 1(1958).

Preparations of Methoxynitrophenazines and their Photoconductivities†

Akira SUGIMOTO, Kenji INOUE, Hiroo INOUE and Eiji IMOTO

Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture, Sakai-shi 591 Japan

Eight methoxynitrophenazines (Table 1) having a methoxy group at 1 or 2 position and a nitro group at 6-, 7-, 8- or 9-position of the phenazine ring ([1.6], [1.7], [1.8], [1.9], [2.6], [2.7], [2.8] and [2.9]) are prepared and their photocurrents are measured by illuminating the "surface-type" cell with a white light from a W-lamp under a nitrogen atmosphere at room temperature. The position of the methoxy and nitro groups is determined by measuring the IR, UV, NMR and Mass spectra of the methoxynitrophenazines and by considering their methods of formation. The photocurrents of 1-nitrophenazine [6] and 2-nitrophenazine [7] are compared with those of methoxynitrophenazines. The photocurrent (i_p) increases with increase of the light intensity (I), thus satisfying $\log i_p \propto n \log I$. The n values are in the range of 0.5 to 1.0, as shown in Table 2. The magnitude of the photocurrents decreases by the order: [7] > [1.7] = [2.8] > [1.8] = [2.7] > [1.6] > [6] > [1.9], [2.6], [2.9]. The compounds of [1.9], [2.6] and [2.9] show no observable photocurrent. When the nitro group is located at β -position of the phenazine ring, the photocurrent becomes larger owing to the electron-withdrawing property of the nitro group. On the other hand, the photocurrents of phenazines with the nitro group at α -position are extremely small. The photoconductivities of methoxynitrophenazines become lower in an atmosphere of air.

† Studies on Organic Semiconductors. XIV.